



TITLE:

10.ZrO₂高圧相の合成と結晶構造
の精密化(大阪大学基礎工学研究科
物理系専攻物性分野,修士論文アブ
ストラクト(1985年度)その2)

AUTHOR(S):

壽山, 竜之

CITATION:

壽山, 竜之. 10.ZrO₂高圧相の合成と結晶構造の精密化(大阪大学基礎工学研究科物理系専攻物性分野,修士論文アストラクト(1985年度)その2). 物性研究 1986, 46(5): 727-728

ISSUE DATE:

1986-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92249>

RIGHT:

10. ZrO_2 高压相の合成と結晶構造の精密化

壽 山 竜 之

セラミック材料として注目されているジルコニア (ZrO_2) の加熱による単斜-正方-立方晶の相転移については、膨大かつ詳細な研究がなされており、各相の構造や相互関係は既に大部分解明されている。これに対し、高压相転移に関しては高压多彩の存在が約 20 年前に報告されたが、属する空間群などの結晶学的データが求められておらず格子定数さえ正確に求められていなかった。

上記の報告では、常温常圧において単斜晶をとる ZrO_2 を加圧すると約 3.5 GPa で高压相へ転移するが、その構造は高温相にみられるものと同様の正方晶であると解釈された。しかしその後の実験で正方晶の対称からは説明のつかない X 線回折ピークやラマンバンドが観測されることから、より低対称の正方晶もしくは斜方晶であると解釈されるようになったが、それ以上の統一的な結論は与えられていない。本研究では問題の高压相の実体を正確に把握するため、この凍結を試行した。

Zr の同族元素の酸化物である HfO_2 は、その高压相の凍結が可能であり、これが斜方晶に属す構造であることが明らかになっている。そこで、 ZrO_2 - HfO_2 系の固溶体を作製し、それらを 6 GPa- 600 °C で処理し高压相の凍結を試みた。その結果、固溶体においても凍結が可能であり、得られた高压相は斜方晶に属することが見い出され、その格子定数を測定したところ ZrO_2 の比率が高くなるにつれ連続的に増加することが観測された。この格子定数の変化は、 Zr^{4+} および Hf^{4+} のイオン半径を考慮することによって理解される。

また、端成分の ZrO_2 についても出発物質の粒径を吟味し、超微粉体に転移促進剤として水を加えることによりこの高压相がほぼ単一相で凍結されることがわかった。X 線回折図形に指数を付けたところ、この高压相も斜方晶に属することが明らかになったが、前述のようにこの相の凍結には粒径が大きく影響していることから単結晶が得られないので、さらに詳しい結晶解析を行なうために Rietveld 解析を導入し、粉末 X 線回折図形により結晶構造の精密化を行なった。その結果、凍結された相の結晶構造は Kudoh らが高压下单結晶構造解析により得た空間群 Pbcm に属することがわかり、TEM 観察の結果からもそれが裏付けられた。この凍結相は乳鉢で摩砕するか、もしくは加熱することによって常圧相である単結晶に逆転移する。

さらに、10 GPa 以上の高压下においては ZrO_2 は別の高压相に転移することが知られて

いたが、この相についても同様に Rietveld 解析を行ない、Cotunnite 型の結晶構造の詳細を明確にすることができた。

11. 液晶 DOBAMBC を用いた長周期秩序形成過程の研究

瀬戸 秀 紀

非平衡・非定常な系のふるまい、特に無秩序な系から秩序がいかんして形成されてくるか、という問題は、いろいろな方面からの研究が盛んに行なわれている。なかでも空間的に heterogeneous な変化をする一次相転移については広く興味をもたれており、これに関する実験結果について数多くの報告がなされている。しかしながら今まで扱われてきた系の多くは特徴的な長さが数 \AA の程度であったため、秩序の変化過程を調べるには回折等の間接的な手段を用いる以外には方法がなく、パターンがいかんして形成されていくか、という細かい部分的な変化のようすについては推測の域を出ない、という難点があった。

一方、液晶状態にある物質には、秩序の特徴的長さが数 μm になるので、実空間での分布が直接顕微鏡下で観察できる利点がある。このような系を用いて実空間における変化のようすを調べ、あわせて逆格子空間での系のふるまいを調べ、回折実験と対応させることができれば、逆にミクロな系でのパターン形成過程についてのモデルとして用いることができると考えられる。

ここで我々が用いたのは、DOBAMBC (p-decyloxybenzylidene-p'-amino-2methylbutyl-cinnamate) という物質であり、 $76^\circ\text{C} \sim 93^\circ\text{C}$ の間で Smectic C* 相 (液晶相) となる。この状態において顕微鏡下で観察すると、幅 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の明暗のパターンが見える (この相は長周期構造に対応する)。ここで、この面に垂直に電場をかけると、相は SmC (Smectic C) 相に転移し、シマ模様が消えて空間的に一様となる。この相転移の時間は数秒～数十秒の程度であるので、その過程を VTR にとれば、秩序形成の過程をリアルタイムで見ることができるわけである。

実験データは、画像処理専用の大型計算機 TOSPIX, TOSBAC を用いて二次元でのフーリエ変換を実行して、実空間、逆格子空間双方の時間的変化を調べることにより解析した。これらから、相転移は 2 つの過程を経て起こっていることがわかる。前半は相転移直後から 2 秒の間で、実空間では太い幅で間隔の広いシマができており、逆格子空間では、低波数側に 1 つのピーク